

1031.140



# PATENT SPECIFICATION

NO DRAWINGS

1031.140

Date of Application and filing Complete Specification March 17, 1965.

No. 11373/65.

Application made in Netherlands (No. 6402970) on March 19, 1964.

Complete Specification Published May 25, 1966.

© Crown Copyright 1966.

Index at acceptance: —C3 P(2A, 2D1B, 2K7, 2P4C, 2T2D, 2T2X, 7A, 7D1A, 7D1C, 7K7, 7P4C, 7T2D, 7T2E, 7T2X); C5 F(1, 2)

Int. Cl.: —C 08 f 27/12//C 10 m

## COMPLETE SPECIFICATION

### Preparation of Ashless Lubricant Additives Additives thus prepared and Lubricants Containing them

We, SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V., a Company organised under the Laws of The Netherlands, of 30 Carel van Bylandtlaan, The Hague, The Netherlands, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to a process for the preparation of lubricant additives which do not leave ash upon combustion or decomposition and which have good detergent properties.

According to the invention these additives are prepared by reacting an olefin polymer which carries as substituents at least two succinic acid groups, succinic anhydride groups or succinic halide groups, with a polyhydric alcohol.

The polyolefin chain may consist of monomeric units of the same olefin or of monomeric units of different olefins. Examples are polyethylene, polypropylene, polybutene and polyisobutene chains, polyolefin chains which have been built of the monomeric units ethylene and propylene, or propylene and butene, or butene and isoprene, and polyolefin chains which contain units originating from substituted olefins, for example, styrene.

The number of carbon atoms of the polyolefin chain must be such that the additive is soluble in lubricants. The chain length required for this purpose can easily be determined experimentally. It may be taken as a general rule that a chain of such length as to have, on an average, 50 carbon atoms per polar group, is sufficient.

This is termed the relative chain length. Raising the relative chain length increases the solubility. Upon raising the absolute chain length, however, a stage is reached where the solubility begins to decrease. The largest

absolute chain length usable in this respect depends, amongst other factors, on the degree of branching of the chain and on its crystallinity. A compound with a fully atactic polypropylene chain will be better soluble than a compound with an isotactic polyethylene chain at otherwise equal chain length. For compounds with a hydrocarbon chain of more than 50,000 carbon atoms a poor solubility in the lubricant can usually be expected.

As appears from the foregoing, the number of polar groups also influences the solubility. In view of the hydrophilic character of the polar group it is understandable that upon increase of the number of these groups in the additive molecule the oil-solubility will eventually become very poor. As already indicated, the additives preferably have at least 50 carbon atoms per polar group in the polyolefin chain. A very suitable ratio of chain length to number of polar groups is one polar group to an average of 100 to 400 carbon atoms in the polyolefin chain.

The polyhydric alcohol may have branched or unbranched carbon chains. Suitable polyhydric alcohols are dihydric alcohols, such as glycol, 1,2-dihydroxypropane, 1,3-dihydroxypropane, the dihydroxybutanes, the dihydroxypentanes; trihydric alcohols, such as glycerol, the trihydroxybutanes, the trihydroxypentanes; corresponding alcohols with more hydroxyl groups, for example, the tetrityls, pentytols and hexityls, which are related to the sugars.

Preferably the polyhydric alcohol has at least three hydroxyl groups, pentaerythritol and mannitol being particularly suitable.

The additives may be prepared according to any method suitable for this purpose. Preferred methods start from an olefin polymer which may be either a homopolymer or a copolymer and in which active functions are present which render a reaction with maleic

45

50

55

60

65

70

75

80

THIS PAGE BLANK (USPT<sup>®</sup>)

anhydride, maleic acid or maleic halide possible, in such a way that a polymer is formed with succinic anhydride, succinic acid or succinic halide groups, after which these groups are completely or partly esterified with a polyhydric alcohol.

Suitable starting materials are, for example, olefin polymers which have several double bonds, or several halogen atoms which can be split off as hydrogen halide with formation of double bonds. For instance, a copolymer of isobutene and isoprene is taken as a starting material, on to which maleic anhydride is added. The product obtained which may be described as a hydrocarbon chain carrying succinic anhydride groups, is subsequently caused to react with a polyhydric alcohol, for example a glycol, a trihydric alcohol or an alcohol with more hydroxyl groups, such as pentaerythritol. Another example is the reaction of a chlorinated copolymer of ethylene and propylene with maleic anhydride, followed by conversion with a polyhydric alcohol. In the reaction of the anhydride with the chlorinated copolymer hydrogen chloride is split off and the maleic anhydride reacts with the unsaturated copolymer formed with formation of succinic anhydride groups which are linked to the copolymeric chains.

In both procedures mentioned the reaction of the unsaturated copolymer or the chlorinated copolymer, with maleic anhydride results in a reaction product in which the number of double bonds of the hydrocarbon chain has remained unchanged, or corresponds with the number of molecules of hydrogen halide split off. If desired, these double bonds can be converted into single bonds by hydrogenation, which is preferably performed before carrying out the esterification.

In the reaction of the olefin polymer containing succinic groups with the polyhydric alcohol a mixture of monoesters and diesters is formed upon application of an underdose (i.e. less than the stoichiometric amount) of polyhydric alcohol; cyclic compounds may also be formed, because two hydroxyl groups of one molecule of polyhydric alcohol form ester compounds with the two carboxyl groups of the same succinic acid group or anhydride group. If, however, an underdose of polyhydric alcohol is applied the ester formation may be attended with interlinking of two or more polyolefin chains. If this interlinking occurs to a high degree, the solubility of the additive in lubricants may be reduced. Therefore, the application of a quantity of polyhydric alcohol is preferred which is at least sufficient for the conversion of all succinic anhydride groups or succinic acid groups into succinic diester groups, because in that case there is not much chance of excessive interlinking of chains. An excess of polyhydric alcohol, calculated on the stoichiometric quantity, is preferred.

The reaction of maleic anhydride with an

olefin polymer with several double bonds or of maleic anhydride and a chlorinated polyolefin is carried out at elevated temperature, for example at temperatures above 120°C. Temperatures between 150 and 200°C are preferred. At these temperatures the hydrogen halide is easily split off from the chlorinated polyolefin and the maleic anhydride readily reacts with the unsaturated polyolefin.

The reaction of the resultant product with the polyhydric alcohol is carried out at elevated temperature. A temperature between 100 and 250°C is very suitable. As complete esterification of the anhydride groups is accompanied by the formation of water, the reaction, is preferably performed in such a way that the reaction water is removed at once, for example, by employing a solvent which forms an azeotrope with water, or by employing an inert gas as a water-removing agent.

However, any known measure for the preparation of an ester of an organic acid may be employed.

If desired, the products may be mixed with a small quantity of oil, resulting in a concentrate which may be used for the preparation of lubricants containing additives. If desired, this quantity of oil may already be added to the reactants before the reaction.

The products may be used as additives for lubricants of various kinds, such as mineral lubricating oils. However, synthetic lubricating oils may also be used, as well as lubricating oils containing fatty oils. The products may also be incorporated in lubricating greases.

The proportions in which the products may be added to lubricants may vary within wide limits. In general, the desired improvement in the behaviour of the lubricant is brought about if the quantity added amounts to between 0.1 and 5 per cent by weight, in particular to 1 to 3 per cent by weight, of the finished lubricant. In special cases larger quantities, e.g. more than 10%w may be added, for example, for use in diesel engines in which a high degree of fouling occurs.

Further, two or more of these products may be used together with each other, or the products may be used together with other additives, such as antioxidants, detergent additives, viscosity-index improvers, anti-corrosives, anti-fouling agents, pour-point reducers and oiliness agents.

The following example illustrates the invention.

#### EXAMPLE

As starting material an ethylene-propylene rubber was taken with a molecular weight of 150,000 and a monomer ratio of 1:1 (molar) which had been chlorinated to a chlorine content of 1.42%w.

A quantity of 4.6 parts by weight of maleic anhydride was dissolved in 18 pbw of o-dichlorobenzene. This solution was added to a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

solution of 90 pbw of the chlorinated ethylene-propylene rubber in 700 pbw of o-dichlorobenzene which was kept at a temperature of 180°C in a nitrogen atmosphere. After 20 hours heating at this temperature with stirring, the temperature of the mixture was raised to 200°C, after which 9.8 pbw of pentaerythritol were added. After heating for 24 hours at this temperature with stirring the solvent was removed by vacuum distillation. The residue was incorporated in an equal volume of toluene. After filtration the filtrate was poured into five times its volume of methanol which contained 10%w of water. The insoluble part that separated was taken up in an equal volume of toluene, after which the resultant solution was poured into five times its volume of methanol which contained 10%w of water. The insoluble part that separated was liberated from any solvent and water left by vacuum distillation. The yield was 98.1 pbw.

The product of the example was tested as a 1.5%w solution in a base oil in a single-cylinder Gardner diesel engine and in a single-cylinder Petter gasoline engine (GARDNER and PETTER are trade marks).

In both engine tests the base oil was a solvent-refined paraffinic lubricating-oil distillate. In the Gardner test the viscosity of the base oil was 11.5 cS at 98.9°C; in the Petter test it was 7.2 at 98.9°C.

*Gardner diesel engine.* Water-cooled single-

cylinder four-stroke engine, bore 108 mm, stroke 152.4 mm, piston displacement 1.4 litres, power output 11 hp at 1200 rpm (60 mg of fuel per power stroke). The test duration was 17 hours. The fuel was a gas oil with a sulphur content of 0.9%w. The cooling-water temperature was 80°C.

In this test the degree of piston fouling was rated.

*Petter gasoline engine.* Water-cooled single-cylinder four-stroke engine, bore 85 mm, stroke 82.5 mm, piston displacement 468 cm<sup>3</sup>, compression ratio 10.0:1. The test was carried out under varying conditions, namely alternately 55 minutes at 1500 rpm, 3.5 hp load and a mixture strength of 1.0 and 5 minutes at 1200 rpm, 2 hp load and a mixture strength of 1.9. The test duration was 48 hours. The fuel was a premium gasoline with 0.4 ml TEL (tetraethyl lead 61.48%w, ethylene dibromide 17.86%w, ethylene dichloride 18.81%w, colouring matter 0.06%w, kerosine and impurities 1.79%w), per litre (F-1 octane number ca 100) and a sulphur content of 0.10%w. The temperature of the cylinder cooling water was 80°C, the temperature of the cooled timing gear cover was 25°C.

In this engine the degree of sludge formation was rated.

The results of these engine tests are recorded in the table below.

TABLE

|    | Additive applied        | Gardner-engine                              | Petter-engine                          |
|----|-------------------------|---|--|
|    |                         | test<br>piston<br>cleanliness<br>(10=clean) | test<br>sludge<br>rating<br>(10=clean) |
| 70 | none                    | 5.6   | 6.5                                    |
|    | additive of the example | 8.7   | 8.4                                    |

#### WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the preparation of an ashless lubricant additive containing an oleophilic hydrocarbon chain and at least two polar groups, comprising reacting an olefin polymer which carries as substituents at least two succinic acid groups, succinic-anhydride groups or succinic halide groups, with a polyhydric alcohol.

2. A process according to Claim 1 wherein the length of the polyolefin chain corresponds with an average of at least 50 carbon atoms per polar group.

3. A process according to Claim 2 wherein the length of the polyolefin chain corresponds with from 100 to 400 carbon atoms per polar group.

4. A process according to any of Claims 1 to 3 wherein the polyolefin chain has not more than 50,000 carbon atoms.

5. A process according to any of Claims 1 to 4 wherein the polyhydric alcohol contains at least three hydroxyl groups.

6. A process according to Claim 5 wherein the polyhydric alcohol is pentaerythritol.

7. A process according to any of Claims 1 to 6 wherein the reaction temperature is from 100 to 250°C.

8. A process according to any of Claims 1 to 7 wherein at least the stoichiometric quantity of polyhydric alcohol is applied.

9. A process according to Claim 8 wherein an excess of polyhydric alcohol is applied.

10. A process for the preparation of an ashless lubricant additive substantially as described.

11. A lubricant additive which has been prepared by a process as claimed in any of Claims 1 to 10.

12. A lubricant composition comprising a

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

major proportion of a lubricant and a minor proportion of a lubricant additive as claimed in Claim 11.

13. A lubricant composition as claimed in

5 Claim 12 and substantially as described.

KILBURN & STRODE,  
Chartered Patent Agents,  
Agents for the Applicants.

Leamington Spa: Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press.—1966.  
Published at The Patent Office, 25, Southampton Buildings, London, W.C.2. from which copies may be obtained.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



51

Int. Cl.:

C 08 1, 27/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 39 b4, 27/12

52

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 645 259

Aktenzeichen: P 16 45 259.8 (S 96016)

Anmeldetag: 17. März 1965

Offenlegungstag: 14. Mai 1970

Ausstellungspriorität: —

36

Unionspriorität

37

Datum: 19. März 1964

38

Land: Niederlande

39

Aktenzeichen: 6402970

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines aschelosen Schmiermittelzusatzstoffes sowie Schmiermittel, welche einen solchen Zusatzstoff enthalten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag

Vertreter: Jung, Dipl.-Chem. Dr. phil. Elisabeth, Patentanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Strang, Aart, Amsterdam (Niederlande)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 23. 7. 1969

DT 1 645 259

REFERENCE COPY

4. 70 009 820 1688 7/100

10/608512

**DR. ELISABETH JUNG**  
**PATENTANWALTIN**  
**München 19 - Romanplatz 10**

München, 17. III. 1965

**1645259**

P 5893

**Shell Internationale Research Maatschappij N. V.,**  
**DEN HAAG / Niederlande**

**"Verfahren zur Herstellung eines aschelosen Schmiermittel-**  
**zusatzstoffes sowie Schmiermittel, welche einen solchen**  
**Zusatzstoff enthalten"**

**Priorität: 17. III. 1964 / Niederlande**  
**Anmelde-Nr.: 64 02 970**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schmiermittelzusätzen, die bei der Verbrennung oder Zersetzung keine Asche zurücklassen und gute Reinigungseigenschaften besitzen. Gemäss der Erfindung werden diese Zusätze durch die Umsetzung eines Polyolefins, das als Substituenten wenigstens zwei Bernsteinsäuregruppen, Bernsteinsäureanhydridgruppen oder Bernsteinsäurehalogenidgruppen trägt, mit einem mehrwertigen Alkohol hergestellt.

ORIGINAL INSPECTED

009820/1688

Die Polyolefinkette kann aus monomeren Einheiten desselben Olefine oder aus monomeren Einheiten verschiedener Olefine bestehen. Beispiele dafür sind Polyäthylen-, Polypropylen-, Polybuten- und Polyisobutenketten sowie Polyolefinketten, die aus monomeren Einheiten von Äthylen und Propylen, oder Propylen und Buten oder Buten und Isopren bestehen, und Polyolefinketten, die von substituierten Olefinen, z.B. von Styrol, abgeleitete Einheiten enthalten.

Es ist selbstverständlich, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome so gross sein soll, dass der Zusatz in den Schmiermitteln löslich ist. Die für diesen Verwendungszweck erforderliche Kettenlänge kann leicht experimentell bestimmt werden. Es kann als Regel gelten, dass in allgemeinen eine Kettenlänge von durchschnittlich 50 Kohlenstoffatomen auf eine polare Gruppe ausreichend ist. Die auf dieser relativen Kettenlänge basierende Löslichkeit nimmt mit wachsender Kettenlänge weiter zu. Bei der Vergrösserung der absoluten Kettenlänge jedoch wird eine Stufe erreicht, wo die Löslichkeit abzunehmen beginnt. Die grösste, in dieser Hinsicht verwendbare, absolute Kettenlänge hängt neben anderen Faktoren vom Verzweigungsgrad der Kette und von ihrem Kristallinitätsgrad ab. Eine Verbindung mit einer völlig ataktischen Polypropylenkette wird besser löslich sein als eine Verbindung mit einer isotaktischen Polyäthylenkette bei sonst gleicher Kettenlänge. Für Verbindungen mit einer Kohlenwasserstoffkette von mehr als 50 000 Kohlenstoffatomen kann in der Regel nur eine ge-

009820/1688

BAD ORIGINAL

ringe Löslichkeit in dem Schmiermittel erwartet werden.

Wie sich aus dem Vorhergesagten zeigt, beeinflusst auch die Anzahl der polaren Gruppen die Löslichkeit. Im Hinblick auf den hydrophilen Charakter der polaren Gruppen ist es verständlich, dass bei einer Zunahme der Anzahl dieser Gruppen im Molekül des Zusatzstoffes die Öllöslichkeit eventuell sehr gering wird. Wie bereits gesagt worden ist, werden vorzugsweise Verbindungen verwendet, die wenigstens 50 Kohlenstoffatome auf eine polare Gruppe in der Polyolefinkette aufweisen.

Sehr geeignet ist ein Verhältnis der Kettenlänge zu der Anzahl der polaren Gruppen, bei dem eine polare Gruppe auf durchschnittlich 100 - 400 Kohlenstoffatome in der Polyolefinkette entfällt.

Der mehrwertige Alkohol kann verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffketten enthalten. Geeignete mehrwertige Alkohole sind zweiwertige Alkohole, wie Glykol, 1,2-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxypropan, Dihydroxybutane, Dihydroxypentane; dreiwertige Alkohole, wie Glycerol, Trihydroxybutane, Trihydroxypentane und entsprechende Alkohole mit mehreren Hydroxylgruppen, z.B. Tetritle, Pentitle und Hexitole, die zu den Zuckern in Beziehung stehen.

Bevorzugt werden mehrwertige Alkohole mit wenigstens drei Hydroxylgruppen, Pentaerythrit und Mannit sind besonders geeignet.

009820/1668

BAD ORIGINAL

Die neuen Zusatzstoffe können nach einem Verfahren hergestellt werden, das für diesen Zweck geeignet ist. Bevorzugt wird ein Herstellungsverfahren, das von einem Polyolefin ausgeht, welches sowohl als Homopolymerisat als auch als Mischpolymerisat vorliegen kann und das aktive Gruppen besitzt, die eine Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder einem Maleinsäurehalogenid in der Weise ermöglichen, dass ein Polyolefin mit Bernsteinsäureanhydrid-, Bernsteinsäure- oder Bernsteinsäurehalogenidgruppen gebildet wird. Anschliessend werden diese Gruppen vollständig oder teilweise mit einem mehrwertigen Alkohol verestert.

Geeignete Ausgangsmaterialien sind z.B. Polyolefine mit mehreren Doppelbindungen oder mehreren Halogenatomen, die unter Bildung einer Doppelbindung als Halogenwasserstoff abgespalten werden können. Es wird z.B. ein Mischpolymerisat von Isobuten und Isopren als Ausgangsmaterial verwendet und Maleinsäureanhydrid hinzugegeben. Das erhaltene Produkt, das als eine Bernsteinsäureanhydridgruppen tragende Kohlenwasserstoffkette beschrieben werden kann, wird anschliessend mit einem mehrwertigen Alkohol, z.B. einem Glykol, einem dreiwertigen Alkohol oder einem Alkohol mit noch mehr Hydroxylgruppen, wie Pentaerythrit, umgesetzt. Ein anderes Beispiel ist die Umsetzung eines chlorierten Mischpolymerisates von Äthylen und Propylen mit Maleinsäureanhydrid und anschliessend mit einem mehrwertigen Alkohol. Bei der Reaktion des Anhydrids mit dem chlorierten Mischpolymerisat wird Chlorwasserstoff

009820/1688

abgespalten, und das Maleinsäureanhydrid reagiert mit dem entstandenen ungesättigten Mischpolymerisat unter Bildung von Bernsteinsäureanhydridgruppen, die an die Mischpolymerisatketten gebunden sind.

In den beiden erwähnten Verfahren ergibt die Umsetzung des ungesättigten Mischpolymerisates oder des chlorierten Mischpolymerisates mit Maleinsäureanhydrid ein Reaktionsprodukt, in dem die Anzahl der Doppelbindungen der Kohlenwasserstoffkette unverändert geblieben ist oder der Anzahl der abgespaltenen Halogenwasserstoffmoleküle entspricht. Je nach Wunsch können die Doppelbindungen durch Hydrierung in Einfachbindungen umgewandelt werden, dies wird vorzugsweise vor der Veresterung durchgeführt.

Bei der Umsetzung des Bernsteinsäuregruppen enthaltenden Polyolefins mit dem mehrwertigen Alkohol wird ein Gemisch von Monoestern und Diestern gebildet, wenn der mehrwertige Alkohol in Unterschuss verwendet wird; ebenso können cyclische Verbindungen entstehen, wenn zwei Hydroxylgruppen eines Moleküls des mehrwertigen Alkohols mit den zwei Carboxylgruppen der gleichen Bernsteinsäuregruppe oder Anhydridgruppe Esterverbindungen bilden. Wenn jedoch ein Unterschuss des mehrwertigen Alkohols verwendet wird, kann die Esterbildung mit einer Vernetzung von zwei oder mehr Polyolefinketten untereinander einhergehen. Tritt diese Vernetzung in hohem Masse ein, so kann die Löslichkeit des Zusatzstoffes in dem Schmier-

009820/1688

mitteln vermindert sein. Deshalb wird der mehrwertige Alkohol vorzugsweise in einer Menge verwendet, die wenigstens für die Umwandlung aller Bernsteinsäureanhydridgruppen oder Bernsteinsäuregruppen in Bernsteinsäurediestergruppen ausreichend ist, weil in diesem Fall kaum die Gefahr einer übermässigen Vernetzung besteht. Die Verwendung eines Überschusses des mehrwertigen Alkohols, bezogen auf die stöchiometrische Menge, wird bevorzugt.

Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit einem Polyolefin mit mehreren Doppelbindungen oder von Maleinsäureanhydrid mit einem chlorierten Polyolefin wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, z.B. bei Temperaturen oberhalb  $120^{\circ}\text{C}$ . Bevorzugt werden Temperaturen zwischen  $150$  und  $200^{\circ}\text{C}$ . Bei diesen Temperaturen wird der Halogenwasserstoff leicht aus dem chlorierten Polyolefin abgespalten und das Maleinsäureanhydrid reagiert rasch mit dem ungesättigten Polyolefin.

Die Umsetzung des entstandenen Produktes mit dem mehrwertigen Alkohol wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Sehr geeignet ist eine Temperatur zwischen  $100$  und  $250^{\circ}\text{C}$ . Eine vollständige Veresterung der Anhydridgruppen ist mit der Bildung von Wasser verbunden. Die Reaktion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass das Reaktionswasser sofort entfernt wird, z.B. durch Verwendung eines Lösungsmittels, das mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, oder durch Verwendung eines inerten Gases zum Austreiben des Wassers.

009820/1688

Im Ubrigen kann je nach Wunsch irgendeine bekannte Methode für die Herstellung eines Esters einer organischen Säure verwendet werden.

Beispiele für geeignete mehrwertige Alkohole, mit denen die Bernsteinsäureanhydridgruppen verestert werden können, sind Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit und Mannit. Besonders geeignet ist Pentaerythrit.

Je nach Wunsch kann das erfindungsgemäss herstellbare Produkt mit einer kleinen Menge Öl vermischt werden, um ein Konzentrat zu erhalten, das für die Herstellung von zusatzstoffhaltiger Schmiermitteln brauchbar ist. Diese Ölmenge kann bereits vor der Umsetzung zu den Reaktionspartnern hinzugefügt werden.

Die vorliegenden Produkte können als Zusatzstoffe für Schmiermittel verschiedener Arten verwendet werden. An erster Stelle sind die Mineralschmieröle zu erwähnen. Jedoch können auch synthetische Schmieröle sowie Schmieröle, die fette Öle enthalten, verwendet werden. Die Produkte können ebenfalls Schmierfetten zugesetzt werden.

Die Menge, in der die Produkte den Schmiermitteln zugesetzt werden, kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Im allgemeinen wird die gewünschte Verbesserung im Verhalten der Schmiermittel bereits erreicht, wenn die zugesetzte Menge 0,1 bis 5 Gew.% und speziell 1 bis 3 Gew.% des fertigen

009820/1688

BAD. ORIGINAL



Schmiermittels beträgt. In Spezialfällen können grössere Mengen, z.B. mehr als 10 Gew.% zugesetzt werden, etwa bei der Verwendung für Dieselmotoren, in denen ein hoher Verschmutzungsgrad auftritt.

Ferner können die vorliegenden Produkte in Verbindung miteinander oder mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden wie Antioxydationsmittel, Reinigungsmittel, Viskositätsverbesserer, Antikorrosionsmittel, Antiverschmutzungsmittel, Fließpunkts-erniedriger, Mittel zur Verbesserung der Schmierfähigkeit und andere Substanzen, die im allgemeinen zu Schmierstoffen hinzugegeben werden.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel erläutert.

#### Beispiel

Als Ausgangsmaterial wird ein Äthylen-Propylen-Kautschuk mit einem Molekulargewicht von 150 000 und einem Monomerenverhältnis von 1 : 1 (molar) verwendet, der bis zu einem Chlorgehalt von 1,42 Gew.% chloriert worden ist.

4,6 Gew.teile Maleinsäureanhydrid werden in 18 Gew.teilen o-Dichlorbenzol gelöst. Diese Lösung gibt man zu einer Lösung von 90 Gew.teilen des chlorierten ÄthylenPropylen-Kautschuks in 700 Gew.teilen o-Dichlorbenzol, die in einer Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 180° C erhitzt wird. Nach 20-stündigem Rühren bei dieser Temperatur steigert man die

008820/1688

Temperatur des Gemisches auf  $200^{\circ}\text{C}$  und gibt 9,8 Gew.teile Pentaerythrit hinzu. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei dieser Temperatur gerührt wurde, entfernt man das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation. Der Rückstand wird in das gleiche Volumen Toluol eingetragen. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat in die fünffache Volumenmenge Methanol, das 10 Gew.% Wasser enthält, eingegossen. Der unlösliche Anteil, der sich abscheidet, wird im gleichen Volumen Methanol aufgenommen und die entstandene Lösung in die fünffache Volumenmenge Methanol mit einem Gehalt von 10 Gew.% Wasser eingegossen. Der unlösliche Anteil, der sich abscheidet, wird durch Vakuumdestillation von dem Lösungsmittel und dem anhaftenden Wasser befreit. Die Ausbeute beträgt 98,1 Gew.teile.

Das erhaltene Produkt wird in Form einer 1,5 Gew.%igen Lösung in einem Basisöl in einem Einzylinder-Gardner-Dieselmotor und in einem Einzylinder-Petter-Benzinmotor getestet. In beiden Motortesten wird als Basisöl ein lösungsmittelraffiniertes paraffinisches Schmieröldestillat verwendet. Beim Gardnertest betrug die Viskosität des Basisöls 11,5 cS bei  $98,9^{\circ}\text{C}$ , beim Pettertest betrug sie 7,2 cS bei  $98,9^{\circ}\text{C}$ .

Gardner-Dieselmotor. Ein wassergekühlter Einzylinder-Viertaktmotor, Zylinderbohrung: 108 mm, Hub: 152,4 mm, Hubraum: 1,4 Liter, Leistung: 11 PS bei 1200 U/Min (60 mg Kraftstoff pro Arbeitshub). Die Testdauer beträgt 17 Stunden. Als Kraftstoff wird ein Dieselöl mit 0,9 Gew.% Schwefelgehalt ver-

009820/1688

wendet. Die Temperatur des Kühlwassers ist 80° C.

In diesem Test wird der Grad der Kolbenverschmutzung bestimmt.

Petter-Benzinmotor. Ein wassergekühlter Einzylinder-Viertaktmotor, Zylinderbohrung: 85,0 mm, Hub: 82,5 mm, Hubraum: 468 cm<sup>3</sup>, Kompressionsverhältnis: 10,0 : 1. Der Test wird unter verschiedenen Bedingungen, nämlich abwechselnd 55 Minuten bei 1500 U/Min, 3,5 PS Leistung und einem Luft-Treibstoffverhältnis von 1,0 und 5 Minuten bei 1200 U/Min, 2 PS Leistung und einem Luft-Treibstoffverhältnis von 1,9 durchgeführt. Als Kraftstoff wird ein Superbenzin mit 0,4 ml TEL<sup>+</sup> pro Liter (P-1 Octanzahl ca. 100) und 0,10 Gew.% Schwefelgehalt verwendet. Die Temperatur des Zylinderkühlwassers ist 80° C, die Temperatur des gekühlten Steuerungsdeckels ist 25° C.

In diesem Motor wird der Grad der Schlammbildung bestimmt.

---

<sup>+</sup>) Bleitetraäthyl 61,48 Gew.%, Äthylen-dibromid 17,86 Gew.%, Äthylen-dichlorid 18,81 Gew.%, Farbstoff 0,06 Gew.%, Kerosine und Verunreinigungen 1,79 Gew.%.

009820/1688

Die Ergebnisse dieser Tests sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| <u>Verwendeter Zusatzstoff</u> | <u>Tabelle</u>                                    |   |
|--------------------------------|---|---|
|                                | <u>Gardner-Motortest</u><br><u>Kolbenreinheit</u> | <u>Petter-Motortest</u><br><u>Schlammbildungszahl</u> |
|                                | (10 = rein)                                       | (10 = rein)   |
| ohne                           | 5,6   | 6,5   |
| Zusatzstoff gemäss<br>Beispiel | 8,7   | 8,4   |

009820/1688

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines aschelosen Schmiermittelzusatzstoffes, der eine oleophile Kohlenwasserstoffkette und wenigstens zwei polare Gruppen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyolefin, das als Substituenten wenigstens zwei Bernsteinsäuregruppen, Bernsteinsäureanhydridgruppen oder Bernsteinsäurehalogenidgruppen trägt, mit einem mehrwertigen Alkohol umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Polyolefinkette einem Durchschnitt von wenigstens 50 Kohlenstoffatomen pro polare Gruppe entspricht.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Polyolefinkette 100 bis 400 Kohlenstoffatome pro polare Gruppe beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinkette nicht mehr als 50 000 Kohlenstoffatome aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol wenigstens drei Hydroxylgruppen enthält.

009820/1688

BAD ORIGINAL

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol Pentaerythrit ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur 100 bis 250° C beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol wenigstens in der stöchiometrischen Menge verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol im Überschuss verwendet wird.

009820/1083